

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-095640

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

C03C 25/02
C08F290/06
C08G 18/48
C09D 4/02
C09D175/16
G02B 6/44

(21)Application number : 08-248138

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD
SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.09.1996

(72)Inventor : NISHIMURA MITSUHIRO
KAMIMURA SETSU
YAMAZAKI HISAYA
KOSAKAI SHOHEI
ASANO MASATOSHI
YAMAMOTO AKIRA

(54) PHOTOCURABLE TYPE RESIN COMPOSITION FOR COATING OPTICAL FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating material for optical fibers high in Young's modulus, low in water absorption ratio and reduced in amount of hydrogen generated, by using a photocurable type resin composition.

SOLUTION: An optical fiber is indirectly coated through at least a primary coated layer with a photocurable type resin composition comprising (A) a polyurethane (meth)acrylate oligomer containing a 14-20C polyol (hydrogenated dimer diol, 1,2-hydroxystearyl alcohol, etc.) as a polyol component, (B) an ethylenic unsaturated compound and (C) a photopolymerization initiator and irradiated with light rays to give a coated optical fiber. The polyol component can be constituted of (a1) a 14-40 C polyol or its alkylene oxide additive or (a2) a mixture of the 14-40C polyol and another polyol. The component A may contain a polyurethane (meth)acrylate oligomer comprising a polyol component composed of a polyol except the polyol of the component (a1).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The polyurethane (meta) acrylate oligomer which contains the polyol of carbon numbers 14-40 as a polyol component, (B) ethylene nature unsaturated compound, and the photo-curing mold resin constituent for optical fiber covering containing (C) photopolymerization initiator.

[Claim 2] The photo-curing mold resin constituent for optical fiber covering according to claim 1 whose polyol of carbon numbers 14-40 is the aliphatic series diol guided from the higher fatty acid.

[Claim 3] The photo-curing mold resin constituent for optical fiber covering according to claim 1 with which the polyol of carbon numbers 14-40 was chosen from hydrogenation dimer diol and 12-hydroxy stearyl alcohol and which is a kind at least.

[Claim 4] a polyol component -- the following (a1) -- or (a2) the photo-curing mold resin constituent for optical fiber covering according to claim 1 which is either.

(a1) Mixture of the polyol of carbon numbers 14-40 or the polyol (a1) of the alkylene oxide adduct

(a2) carbon numbers 14-40, and other polyols [claim 5] (A) The photo-curing mold resin constituent for optical fiber covering according to claim 1 whose polyurethane (meta) acrylate oligomer is either of following (A1) - (A3).

A polyol component The polyol of carbon numbers 14-40 (A1) Or the alkylene oxide adduct The polyurethane which consists of (a1) Acrylate oligomer (Meta) A polyol component The polyol of carbon numbers 14-40 (A2) Said polyurethane (meta) acrylate oligomer by which the polyurethane (meta) acrylate oligomer (A3) polyol component which consists of mixture of (a1) and other polyols is constituted from polyol (a1) of carbon numbers 14-40 (A1), Mixture with the polyurethane (meta) acrylate oligomer by which the polyol component is constituted from other polyols other than the polyol (a1) of carbon numbers 14-40.

[Claim 6] The photo-curing mold resin constituent for optical fiber covering of the polyol of carbon numbers 14-40 according to claim 1 which is 1 - 50% of the weight of the whole polyurethane (meta) acrylate oligomer comparatively.

[Claim 7] The covered optical fiber by which the optical fiber is indirectly covered at least by the hardening film of a resin constituent according to claim 1 through the primary enveloping layer.

[Claim 8] The covering approach of an optical fiber of covering an optical fiber with a resin constituent according to claim 1 indirectly through a primary enveloping layer at least, and stiffening said resin constituent by optical exposure.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the cladding material for optical fibers with few low water absorption and hydrogen yields, and an ultraviolet curing mold resin constituent useful in order to form secondary covering, tape material, a drop wire cladding material, a waterproofing fiber cable cladding material, and submarine cable shock absorbing material especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] The glass fiber used for an optical fiber not only tends to get damaged very easily, but optical transmission loss becomes large by contamination. For this reason, in order to protect and reinforce glass fiber, immediately after drawing of glass fiber, it is soft on that front face, and the 2nd order is covered with the ultraviolet curing mold resin which has high Young's modulus, after covering the 1st order with the ultraviolet curing mold resin of the small urethane (meta) acrylate system of temperature dependence with low Young's modulus. Since an optical fiber is furthermore identified, the 3rd order may be covered with color material. One fiber coated including this 3rd covering is called fiber strand. Furthermore, several fiber strands are bundled, what was made into the shape of a tape by tape material is called tape core wire, and ultraviolet curing mold resin is used also as the tape-sized material. Furthermore, two or more [of this tape core wire] are contained, and it is used as an optical cable. Moreover, the optical fiber for drawing in ordinary homes etc. is called the drop wire, the pulling-down line, etc., and the wire which covered thickly 1 or 2-3 fiber strands with ultraviolet curing mold resin with high Young's modulus also on this drop wire is used.

[0003] These optical cables and drop wires are used under various kinds of environments.

Especially, in a duct and a manhole, an optical cable is under water in many cases, and since a drop wire is also used outdoors, it will be exposed to the bottom of storm sewage or heat and high humidity. In order to prevent that the reinforcement of an optical fiber falls by water absorption of a cladding material under such an environment, many water-tight cables filled up with waterproof packaging in the cable are used. However, it is difficult to continue only by waterproof packaging at a long period of time, and to intercept water completely, degradation and the fall on the strength of a cladding material by water, expansion of the cladding material by water absorption, and in being remarkable, bubble and exfoliation occur, and it becomes the cause of reducing a transmission characteristic.

[0004] On the other hand, in order to raise the productivity of an optical fiber, a cure rate is quick and the resin enough hardened also in the amount of low UV irradiation is called for. For example, it has polar groups which use a photoinitiator with high activity, such as an approach (JP,6-70113,B) and N-vinyl pyrrolidone, and concomitant use (JP,1-19694,B, JP,6-70113,B) of the vinyl monomer of strong hydrogen bond nature etc. is proposed. However, if many vinyl monomers, such as N-vinyl pyrrolidone, are used, naturally, water absorption will become high and it will become very difficult to obtain the cladding material of low absorptivity.

[0005] Moreover, in a secondary cladding material, tape material, and the cladding material for drop wires, since the hardened material nature of high Young's modulus is needed, the approach (JP,5-163318,A) of raising the concentration of a polar high urethane group is proposed.

However, since this approach also raises the polarity of a cladding material, the amount of hydrogen generation of gas increases it not only becomes difficult to obtain the cladding material of low water absorption, but, and elongation of a cladding material also must be made into a sacrifice. If concentration of a urethane group is made very small, although the cladding material of low water absorption will be obtained, it becomes difficult only for the cladding material of low Young's modulus to be obtained conversely, but to obtain the cladding material of high Young's modulus.

[0006] Furthermore, generating of hydrogen gas brings about the increment in optical transmission loss, namely, — since the diffusion coefficient [as opposed to resin or glass in hydrogen gas] is large — anticipated-use conditions — the inside of a quartz fiber — hydrogen — being spread — principal component SiO₂ of a quartz fiber GeO₂ which is a dopant etc. — it is caught by the defective part and it is thought that transmission loss increases. Therefore, it is required for the ultraviolet curing mold resin constituent for optical fiber covering that there are few amounts of hydrogen generation of gas. The covering material for glass fiber which contains in JP,2-11611,A the compound which has ethylene nature unsaturated bonds, such as urethane acrylate, the acrylate which has a piperidine ring (meta), and anti-oxidants, such as a phenolic antioxidant and a sulfur system anti-oxidant, is indicated. The amount of hydrogen generation of gas can also reduce such a resin constituent. However, by addition of an antioxidant, a cure rate falls or a gel molar fraction falls. Therefore, it becomes difficult to reduce the amount of hydrogen generation of gas, maintaining the high property of a photo-setting resin constituent.

[0007] Conventionally, the polyurethane (meta) acrylate which used the polytetramethylene ether glycol (it may only abbreviate to PTMEG hereafter) as the base, and the polyurethane (meta) acrylate which used the polypropylene ether glycol (it may only abbreviate to PPG hereafter) as the base are used for the cladding material for optical fibers. Although PTMEG system polyurethane (meta) acrylate is excellent in hardenability and shows a comparatively high elastic modulus, since crystallinity is strong, crystallization takes place during storage and it has not only reducing workability but many hydrogen yields. Moreover, although PPG system polyurethane (meta) acrylate is excellent in workability with hypoviscosity, it is inferior to hardenability, thermal resistance, and low absorptivity.

[0008] Thus, it is requested for the cladding material for optical fibers that water absorption is low and there are few amounts of hydrogen generation of gas. Therefore (meta), it is the copolymer of acrylic ester and a diene compound. The polyurethane (meta) acrylate (JP,63-74940,A) which has the structure guided from the copolymer which has hydroxyl, The polyurethane (meta) acrylate (JP,4-74735,A) which contains the Pori (oxy-) butylene glycol as a polyether polyol component is used, and the method of reducing water absorption and the amount of hydrogen generation of gas is tried. However, as the secondary cladding material which only the cladding material of a low elastic modulus is obtained, but needs the rate of high elasticity by these approaches, tape material, and an object for drop wire cladding materials, it is not desirable. Moreover, the approach of using the polyurethane (meta) acrylate which used polyether polycarbonate diol as a polyol component as the secondary cladding material and tape material of high Young's modulus is proposed (JP,6-313022,A). However, it is hard to say that the cladding material by the above-mentioned polyurethane (meta) acrylate has water absorption and the low amount of hydrogen generation of gas.

[0009] It is indicated that the adhesion over base materials (a printing side, polypropylene, etc. of offset ink) with the polyurethane acrylate low [surface tension] which used the hydrogenation dimer diol which hydrogenated the dimer acid of a carbon number 36 for JP,4-77514,A is high, and the absorptivity of the hardening film is small. However, having the various demand physical properties (there being elongation with high Young's modulus and they being low water absorption, the outbreak of low hydrogen, etc.) over the cladding material for optical fibers is not indicated. It is indicated by JP,5-262848,A that the polyurethane (meta) acrylate which used as the base polyester polyol which has the dimer acid residue which may be hydrogenated is excellent in low absorptivity and warm water-proof aging nature. However, since the polyester polyol which has an ester bond in a molecule principal chain is used, if long duration neglect is carried out in hydrolysis, especially high temperature hot water, hydrolysis will arise, and coat

physical properties, such as elongation, fall remarkably, continue at a long period of time, and cannot maintain high dependability.

[0010] It is indicated that the polyurethane (meta) acrylate which used the with a mean molecular weight of 500 or less which does not have a polymerization nature vinyl group end OH compound (for example, polyhydric alcohol, such as 1, 10-Deccan diol, and a 4,4'-methylenebis cyclohexanol) for JP,4-310545,A gives the secondary cladding material which has elongation with high Young's modulus, and tape material. However, the molecular weight of an end OH compound is small, and it is 2 100-300kg/mm. In order to consider as the rate of high elasticity, it is very difficult for the concentration of the urethane group of polyurethane (meta) acrylate oligomer to become inevitable very high, and to obtain the cladding material of low water absorption and the low hydrogen generation of gas.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention can reduce the amount of hydrogen generation of gas with low water absorption, and is to offer the photo-curing mold resin constituent for optical fiber covering which can form the cladding material of high Young's modulus. Even if other purposes of this invention use together the high acrylic monomer of absorptivity, such as N-vinyl pyrrolidone, or the concentration of a urethane group makes them high, they are to offer the photo-curing mold resin constituent for optical fiber covering which can form the cladding material of low water absorption. The purpose of further others of this invention has the addition of additives, such as an antioxidant, in offering zero thru/or the photo-curing mold resin constituent for optical fiber covering which can reduce the amount of hydrogen generation of gas, maintaining a high photoresist even if little. Another purpose of this invention is to offer the photo-curing mold resin constituent for optical fiber covering which gives the secondary cladding material, the tape material, the drop wire cladding material, the waterproofing fiber cable cladding material, and submarine cable shock absorbing material of high Young's modulus. Other purposes of this invention are to offer the covering approach of the optical fiber which can control the increment in the transmission loss in an optical fiber, and an optical fiber.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said purpose, when the polyurethane (meta) acrylate which contains the long-chain polyol of aliphatic series as a polyol component was wholeheartedly used as a result of examination, this invention persons find out that the ultraviolet curing mold resin constituent for optical fiber covering which gives the cladding material which water absorption and a hydrogen yield reduced is obtained, and came to complete this invention.

[0013] That is, the photo-curing mold resin constituent for optical fiber covering of this invention contains the polyurethane (meta) acrylate oligomer which contains the polyol (14 to C40 polyol) of carbon numbers 14-40 as a (A) polyol component, (B) ethylene nature unsaturated compound, and (C) photopolymerization initiator. Said 14 to C40 polyols may be the aliphatic series diol guided from the higher fatty acid, for example, hydrogenation dimer diol, 12-hydroxy stearyl alcohol, etc. Said polyol component may be the mixture of 14 to C(a1) 40 polyol, its alkylene oxide adduct or (a2) 14 to C40 polyol (a1), and other polyols. Furthermore, (A) polyurethane (meta) acrylate oligomer may be either of following (A1) - (A3).

A polyol component 14 to C40 polyol (A1) Or the alkylene oxide adduct The polyurethane which consists of (a1) Acrylate oligomer (Meta) A polyol component 14 to C40 polyol (A2) Said polyurethane (meta) acrylate oligomer by which the polyurethane (meta) acrylate oligomer (A3) polyol component which consists of mixture of (a1) and other polyols is constituted from C14-40 polyol (a1) (A1), Mixture with the polyurethane (meta) acrylate oligomer by which the polyol component is constituted from other polyols other than C14-40 polyol (a1).

The rate of said 14 to C40 polyol is about 1 - 50% of the weight of the whole polyurethane (meta) acrylate oligomer. This invention also offers the covering approach of the covered optical fiber by which the optical fiber is indirectly covered by the hardening film of a resin constituent according to claim 1, and the optical fiber which an optical fiber is indirectly covered [optical fiber] with a resin constituent according to claim 1 through a primary enveloping layer at least,

and stiffens said resin constituent by optical exposure through a primary enveloping layer at least. In addition, in this specification, an acrylic monomer and an methacrylic system monomer are named generically as an acrylic (meta) monomer.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The photo-curing mold resin constituent of this invention used suitable for covering of an optical fiber consists of (A) polyurethane (meta) acrylate oligomer, a (B) ethylene nature unsaturated compound, and a (C) photopolymerization initiator. These components (A), (B), and (C) are explained.

[0015] In [(A) polyurethane (meta) acrylate oligomer] this invention, polyurethane (meta) acrylate oligomer can be obtained by the urethane-ized reaction of the acrylate which has the polyol component, the poly isocyanate, and hydroxyl which contain the polyol (it may only be hereafter called 14 to C40 polyol, or aliphatic series macromolecule polyol) of carbon numbers 14-40 at least (meta). the weight average molecular weight of polyurethane (meta) acrylate oligomer -- 200-20000 -- it is 300 to about 10000 preferably. [for example,]

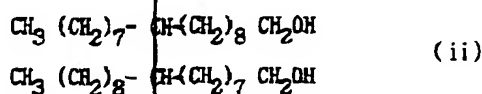
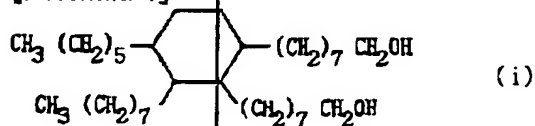
[0016] Said polyurethane (meta) acrylate oligomer can be divided roughly into the three following modes.

The polyurethane (meta) acrylate oligomer by which the polyol component is constituted from 14 to C40 polyol (a1). (A1) The polyurethane (meta) acrylate oligomer by which a polyol component is constituted from mixture of 14 to C40 polyol (a1), and other polyols (a2). (A2) And said polyurethane (meta) acrylate oligomer by which (A3) polyol component is constituted from C14-40 polyol (a1) (A1), Mixture with the polyurethane (meta) acrylate oligomer by which the polyol component is constituted from other polyols (a2) other than C14-40 polyol (a1).

[0017] In the mode of polyol component aforementioned (A1) - (A3) to the polyol of carbon numbers (a1) 14-40 Saturation or partial saturation aliphatic series polyol (especially aliphatic series diol) guided from the higher fatty acid, For example, the mono-myristin (1-mono-myristin, 2-mono-myristin), A mono-palmitin (a 1-mono-palmitin, 2-mono-palmitin), monostearin (1-monostearin, 2-monostearin), A mono-olein (a 1-mono-olein, 2-mono-olein), hydrogenation dimer diol, 12-hydroxy stearyl alcohol, 9, 10-dioxy stearin acid, 12-hydroxy ricinoleyl alcohol, 1, 2-hexadecane diol, 1, 16-hexadecane diol (the catalytic-reduction object of a JUNIPERIN acid, or catalytic-reduction object of a TAPUSHIA acid), 1 and 21-HENIKOSAN diol (catalytic-reduction object of jpanic acid), chimyl alcohol, batyl alcohol (hydrogenation object of a selachyl alcohol), a selachyl alcohol, etc. are contained. Such aliphatic series giant-molecule diols are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. With a carbon number of about 16 to 38 diol, for example, hydrogenation dimer diol, monostearin, 12-hydroxy stearyl alcohol, etc. are contained in desirable aliphatic series giant-molecule polyol. Hydrogenation dimer diol is the amount end diol of giant molecules (the amount end diol of giant molecules which hydrogenated especially the high grade dimer acid of a carbon number 36) which hydrogenated the dimerized fatty acid, and the structure of the main component can be expressed with a bottom type (i) and (ii).

[0018]

[Formula 1]



The typical rate of SHIORU expressed with the diol which especially the presentation rate of hydrogenation dimer diol is not restricted, for example, is expressed with said formula (i), and said formula (ii) may be for example, (i)/(ii)=/[about 3/] 1 (weight ratio) extent. As a commercial item of hydrogenation dimer diol, "dimer diol KX-501" (Arakawa Chemical industry),

"PESUPORU HP-1000" (Toagosei, Inc.), etc. are mentioned, for example. As a commercial item of 12-hydroxy stearyl alcohol. "ROKUSA Norian" (Henkel Hokusui, Inc.) is mentioned. In addition, the polyol (especially diol) guided from a higher fatty acid does not need to be the isolated pure compound, and may be used as a polyol constituent which contains aliphatic series macromolecule polyol as a principal component (for example, 60 - 100 % of the weight, preferably 75 - 100 % of the weight).

[0019] Furthermore, aliphatic series (a1) giant-molecule polyol is usable as an adduct, adducts with ethylene carbonate, and such mixture with alkylene oxide (for example, C 2-5, such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, a tetrahydrofuran, and 3-methyl tetrahydrofuran alkylene oxide). Especially, the adduct of aliphatic series giant-molecule polyol (even inside aliphatic series giant-molecule diol) and alkylene oxide is desirable. Propylene oxide, butylene oxide, and a tetrahydrofuran are contained in desirable alkylene oxide, there are few amounts of hydrogen generation of gas at low absorptivity, and propylene oxide is desirable in order to form the cladding material of high Young's modulus. an alkylene oxide adduct -- setting -- the content of aliphatic series macromolecule polyol residue -- for example, it is about 15 - 70 % of the weight still more preferably ten to 80% of the weight preferably five to 90% of the weight. the average molecular weight of polyol including an aliphatic series macromolecule polyol unit -- about 230-10000 [for example,] -- it is 286 to about 5000 preferably. the rate of aliphatic series macromolecule polyol -- the class of aliphatic series macromolecule polyol -- responding -- it can choose -- for example, the polyurethane (meta) acrylate whole -- it can choose from about 3 - 30% of the weight of the range still more preferably two to 40% of the weight preferably one to 50% of the weight. for example, hydrogenation dimer diol -- 3 - 30% of the weight of the whole polyurethane (meta) acrylate -- desirable -- about 5 - 25 % of the weight -- it is -- 12-hydroxy stearyl alcohol -- 1- of the whole polyurethane (meta) acrylate -- it is about 2 - 10 % of the weight preferably 14% of the weight. If there are too few contents of aliphatic series macromolecule polyol, both water absorption and a hydrogen yield will become high, and if many [too], the hardness of the hardening film becomes hard too much, elongation is not discovered, either, and it is not suitable for the application as secondary covering, tape material, or a drop wire.

[0020] In the polyurethane (meta) acrylate of said mode (A2) (A3), active hydrogen compounds, such as polyether polyol, polyester polyol, polycarbonate polyol, and comparatively low-molecular polyol [ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, hexandiol, an ethylene screw (hydroxyethyl sulfide), etc.], are mentioned as other usable polyols (a2) combining aliphatic series macromolecule polyol (a1). As polyol (a2), pressure of business of the polyether polyol is carried out.

[0021] As polyether polyol, the homopolymer of alkylene oxide (for example, C 2-5, such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, a tetrahydrofuran, and 3-methyl tetrahydrofuran alkylene oxide) or a copolymer, the alkylene oxide adducts (for example, propylene oxide, butylene oxide, a tetrahydrofuran, etc.) of bisphenol A, the alkylene oxide adducts (for example, propylene oxide, butylene oxide, a tetrahydrofuran, etc.) of hydrogenation bisphenol A, etc. are mentioned, for example. Such polyether polyols are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. In desirable polyether polyol, it is C 2-4. Alkylene oxide, especially C 3-4 Independent or the copolymer (copolymer of a polyoxypropylene glycol, a polytetramethylene ether glycol, a tetrahydrofuran, and propylene oxide) of alkylene oxide (propylene oxide and tetrahydrofuran) is contained. The weight average molecular weight of polyether polyol is 200 to about 10000.

[0022] As polyester polyol, for example A diol component for example, ethylene glycol, propylene glycol, and a diethylene glycol -- Dipropylene glycol, tetramethylene glycol, 1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, the alkylene oxide addition product of bisphenol A, etc., An addition reaction object with lactone (for example, epsilon-caprolactone, delta-valerolactone, a beta-methyl-delta-valerolactone, etc.); The above-mentioned diol component, a dibasic-acid component (a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, and a sebacic acid --) Aliphatic series dicarboxylic acid, such as dodecane diacid, hexahydrophthalic acid, a tetrahydrophthalic acid, A resultant with aromatic series dicarboxylic acid, such as a phthalic

acid, isophthalic acid, and a terephthalic acid, etc.; the addition reaction product of three components of the above-mentioned diol component, the above-mentioned dibasic-acid component, and lactone etc. is mentioned. In addition, polyester polyol can be used in the quantitative range which does not have a bad influence on absorptivity etc.

[0023] As polycarbonate polyol, for example The above-mentioned polyether polyol, polyester polyol and a diol component (2-methyl propanediol -- Dipropylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1, 5-octanediol, 1, 9-nonane diol, 1, 10-dodecane diol, A 12-hydroxy stearyl alcohol, 1, and 4-screw-(hydroxymethyl) cyclohexane etc. and short chain dialkyl carbonate The polycarbonate diol obtained by (for example, the reaction with C1-4 alkyl carbonate, such as dimethyl carbonate and diethyl carbonate, etc.) is mentioned. Furthermore, polyether diol, polyester diol, etc. which are the resultant which alkylene oxide (ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, etc.) and lactone (epsilon-caprolactone, beta-methyl-delta-valerolactone, etc.) added can be used to said polycarbonate polyol. As a commercial item of polycarbonate diol, "Desmophen 2020E" (the Sumitomo Bayer make), "DN-980", "DN-982", "DN-983" (product made from Japanese Polyurethane), etc. are mentioned, for example.

[0024] In the aforementioned (A1) polyurethane (meta) acrylate oligomer, aliphatic series macromolecule polyol (a1) is used as a polyol component. In said mode (A2) polyurethane (meta) acrylate oligomer the rate of aliphatic series macromolecule polyol (a1) and other polyols (a2) It can choose in the range in which the rate of the aliphatic series macromolecule polyol in polyurethane (meta) acrylate oligomer serves as said content. (a1) / (a2) = 5 / 95 - 95/5 (weight ratio) -- desirable -- 10 / 90 - 90/10 (weight ratio) -- it is 75/[25/75 -] 25 (weight ratio) extent still more preferably. [for example,] Furthermore, in said mode (A3), the rate of the aliphatic series macromolecule polyol in polyurethane (meta) acrylate oligomer mixture (A3) can also choose the rate of the polyurethane (meta) acrylate oligomer (A1) using aliphatic series macromolecule polyol (a1), and the polyurethane (meta) acrylate oligomer using other polyols (a2) in the range used as said content. the rate of polyurethane (meta) acrylate oligomer (A1) and the polyurethane (meta) acrylate oligomer using other polyols (a2) -- the former / latter = 5 / 95 - 95/5 (weight ratio) -- desirable -- 10 / 90 - 90/10 (weight ratio) -- it is 80/[20/80 -] 20 (weight ratio) extent still more preferably. [for example,]

[0025] As acrylate which has the acrylate hydroxyl which has hydroxyl (meta) (meta) For example, hydroxyalkyl (meta) acrylate [, for example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, Pentanediol monochrome (meta) acrylate, hexandiol monochrome (meta) acrylate,], such as hydroxy-C2-10 alkyl (meta) acrylate, such as neopentyl glycol monochrome (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenyloxy propyl (meta) acrylate, 2-hydroxyalkyl (meta) acryloyl phosphate, 4-hydroxy cyclohexyl (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, etc. are mentioned. The compound furthermore generated by the addition reaction of a glycidyl group or epoxy group content compounds (for example, alkyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, glycidyl (meta) acrylate, etc.), and an acrylic acid (meta) is also mentioned. These hydroxyl content (meta) acrylate is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. the acrylate which has desirable hydroxyl (meta) -- hydroxy C2-4 alkyl (meta) acrylate -- they are 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, etc. especially.

[0026] Aromatic series poly isocyanate, aroma aliphatic series poly isocyanate, alicycle group poly isocyanate, aliphatic series poly isocyanate, etc. are contained in the poly isocyanate poly isocyanate. As poly isocyanate, diisocyanate is used widely.

[0027] As aromatic series diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 4, and 4'-diphenyl diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 2 and 4 or 2, 6-tolylene diisocyanate, 4, and 4'-toluidine diisocyanate, 4-4'-diphenyletherdiisocyanate, etc. are mentioned, for example. As aroma **** poly isocyanate, triphenylmethane color -4, 4', 4''-tri-isocyanate, 1 and 3, 5-tri-isocyanate benzene, 2 and 4, 6-tri-isocyanate toluene, 4, and 4'-diphenylmethane -2, 2', 5, and 5'-tetra-isocyanate etc. can be illustrated, for example.

[0028] As aromatic aliphatic series diisocyanate, 1 and 3- or 1, and 4-xylylene diisocyanate or its mixture, omega, and omega'-diisocyanate -1, 4-diethylbenzene, 1, and 3- or 1, and 4-screw (1-isocyanate-1-methylethyl) benzene or its mixture can be mentioned, for example. As aromatic aliphatic series poly isocyanate, 1, 3, and 5-tri-isocyanate methylbenzene etc. is mentioned, for example.

[0029] As alicyclic group diisocyanate, they are 1, 3-cyclopentene diisocyanate, 1, 4-cyclohexane diisocyanate, 1, 3-cyclohexane diisocyanate, and 3-isocyanate methyl, for example. - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate (iso HOROJI isocyanate), 4,4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate), methyl -2, 4-cyclohexane diisocyanate, methyl -2, 6-cyclohexane diisocyanate, 1, and 4-screw (isocyanate methyl) cyclohexane etc. can be mentioned. As alicyclic group poly isocyanate, for example 1, 3, 5-tri-isocyanate cyclohexane, 1, 3, a 5-trimethyl isocyanate cyclohexane, 2-(3-isocyanate propyl)-2, a 5-JI (isocyanate methyl)-bicyclo (2.2.1) heptane, 2-(3-isocyanate propyl)-2, a 6-JI (isocyanate methyl)-bicyclo (2.2.1) heptane, 3-(3-isocyanate propyl)-2, a 5-JI (isocyanate methyl)-bicyclo (2.2.1) heptane, 5-(2-isocyanate ethyl)-2-isocyanate methyl -3 -(3-isocyanate propyl)- Bicyclo (2.2.1) heptane, 6-(2-isocyanate ethyl)-2-isocyanate methyl -3 -(3-isocyanate propyl)- Bicyclo (2.2.1) heptane, 5-(2-isocyanate ethyl)-2-isocyanate methyl -2 -(3-isocyanate propyl)- Bicyclo (2.2.1)-heptane, 6-(2-isocyanate ethyl)-2-isocyanate methyl -2 -(3-isocyanate propyl)- A bicyclo (2.2.1) heptane etc. can be illustrated.

[0030] As aliphatic series diisocyanate, trimethylene diisocyanate, tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, pentamethylene diisocyanate, 1, 2-propylene diisocyanate, 1, 2-butylene diisocyanate, 2, 3-butylene diisocyanate, 1, 3-butylene diisocyanate, 2 and 4, 4- or 2 and 2, 4-trimethyl-hexamethylene-di-isocyanate, 2, and 6-diisocyanate methyl KAPUTOROETO etc. can be mentioned, for example. As aliphatic series poly isocyanate, it is lysine ester tri-isocyanate, 1 and 4, 8-tri-isocyanate octane, 1 and 6, 11-tri-isocyanate undecane, 1, a 8-diisocyanate-4-isocyanate methyl octane, 1 and 3, 6-tri-isocyanate hexane, 2 and 5, and 7-trimethyl, for example. -A 1 and 8-diisocyanate-5-isocyanate methyl octane etc. can be illustrated.

[0031] Furthermore, the derivative of an isocyanate compound can also be used. As a derivative of an isocyanate compound, the adduct of a dimer, a trimer, a buret, allophanate, a carbodiimide, polymethylene polyphenyl polyisocyanates (KURUDO MDI, c-MDI, polymeric MDI, etc.), KURUDO TDI, and an isocyanate compound and low-molecular-weight polyol etc. can be mentioned, for example.

[0032] Diisocyanate (for example, aliphatic series diisocyanate, such as alicyclic group diisocyanate, such as aromatic series diisocyanate, such as tolylene diisocyanate and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, and iso HOROJI isocyanate, and hexamethylene di-isocyanate etc.) is used among these poly isocyanates in many cases.

[0033] In addition, polyurethane (meta) acrylate oligomer can be prepared by making said component react. The rate of each component which constitutes polyurethane (meta) acrylate oligomer For example, one mol (NCO radical) of isocyanate radicals of the poly isocyanate is received, 0.1-0.8 mols (OH radical) of hydroxyls of a polyol component — desirable — 0.2-0.7 mols — especially — 0.3-0.8 mols are about 0.5-0.8 mols especially preferably about 0.2-0.5 mols and 0.2-0.9 mols of hydroxyl content (meta) acrylate. Moreover, after especially the reaction approach of said component was not restricted, but may carry out package mixing, may make each component react and makes one of components react among the poly isocyanate, and a polyol component and hydroxyl content (meta) acrylate, it may make the component of another side react further.

[0034] An urethane-ized catalyst may be used on the occasion of a reaction. As an urethane-ized catalyst, an amine system catalyst, a tin system catalyst, a lead system catalyst, etc. can be used. As an amine system catalyst, for example Triethylamine, N, and N-dimethyl cyclohexylamine, The N, N, N', N'-tetramethyl-ethylene-diamine, N and N, N', and N'-tetramethyl propane -1, 3-diamine, The N, N, N', and N'-tetramethyl hexane -1, 6-diamine, N and N, N', N''N''-pentamethyl diethylenetriamine, N, N, N', N''N''-pentamethyldipropylene triamine, A tetramethyl guanidine, triethylenediamine, N, and N'-dimethyl piperazine, An N-methyl-N'-(2-dimethylaminoethyl) piperazine, N-methyl morpholine, N-(N' and N'-dimethylaminoethyl)

morpholine, 1, 2-dimethyl imidazole, 1 and a 8-diazabicyclo-(5.4.0)-UNDESE-7-en (DBU and this phenol salt --) Diazabicyclo, such as an octylic acid salt -(2.2.2)- Octane (DABCO), Dimethylamino ethanol, dimethylamino ethoxy ethanol, N and N, N'-trimethylaminoethyl ethanolamine, An N-methyl-N'-(2-hydroxyethyl) piperazine, N-(2-hydroxyethyl) morpholine, The screw (2-dimethylaminoethyl) ether, the ethylene glycol screw (3-dimethylaminopropyl) ether, the screw (morpholino ethyl) ether, the screw (2, 6-dimethyl morpholino ethyl) ether, etc. are mentioned. As a tin system catalyst, stannous octoate, dibutyl tin diacetate, a dibutyl tin JIRAU rate, dibutyl tin mercaptide, dibutyl tin thiocarboxylate, dibutyl tin dimaleate, dioctyl tin mercaptide, dioctyl tin thiocarboxylate, etc. are mentioned, for example. 2-ethylhexanoic acid lead etc. can be illustrated as a lead system catalyst. A tin system catalyst and an amine system catalyst (the third class amine catalyst which has especially two or more nitrogen atoms) are desirable among these catalysts. The addition of an urethane-ized catalyst is about 0.002 - 0.2 % of the weight preferably 0.001 to 0.5% of the weight to urethane oligomer.

[0035] As a [(B) ethylene nature unsaturated-compound] ethylene nature unsaturated compound, it functions as a reactant diluent and the polymerization nature compound of a liquid or a solid-state can be used at a room temperature (about 15-30 degrees C). A monofunctional nature compound, a bifunctional compound, and a polyfunctional compound are contained in an ethylene nature unsaturated compound.

[0036] To a monofunctional nature compound (monofunctional polymerization nature diluent) For example, heterocycle type ethylene nature unsaturated-compound [, for example, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl heterocyclic compounds, such as N-vinylpyridine and N-vinyl caprolactam,], N-vinyl acetamide, and dialkyl aminoethyl (meta) acrylate [-- for example, [, such as heterocycle type (meta) acrylate, such as morpholine (meta) acrylate and tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate,]] [, such as dimethylaminoethyl (meta) acrylate and diethylaminoethyl (meta) acrylate,], N, and N'-dimethyl acrylamide and alkoxy (Pori) alkylene glycol (meta) acrylate [-- for example Methoxy ethylene glycol (meta) acrylate, methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate,] and alkyl phenoxy ethyl (meta) acrylate [-- for example, [, such as butoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate,]] and phenoxy (Pori) alkylene glycol (meta) acrylate [-- for example, [, such as nonylphenoxyethyl (meta) acrylate,]] and alkyl (meta) acrylate [-- for example, [, such as phenoxy ethyl (meta) acrylate and phenoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate.]] and cycloalkyl (meta) acrylate [-- for example, [, such as butyl (meta) acrylate and 2-ethylhexyl (meta) acrylate,]] and aralkyl (meta) acrylate [-- for example, [, such as cyclohexyl (meta) acrylate,]], such as benzyl (meta) acrylate, and di(meth)acrylate [which has a bridge formation alicyclic hydrocarbon radical -- for example Isobornyl (meta) acrylate, dicyclopentadiene (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, tricyclo deca nil (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl oxy-alkyl (meta) acrylate, tricyclo DEKANIRU oxy-ethyl (meta) acrylate,] and hydroxyl content (meta) acrylate [-- for example, [, such as isobornyl oxy-ethyl (meta) acrylate,] 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate, a 2-(meta) acryloyloxyethyl-2-hydroxyethyl phthalic acid, 3-acryloyloxy glycerol (meta) acrylate, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, A 2-hydroxy-1-(meth)acryloyloxy-3-(meth)acryloyloxy propane,], such as polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate and polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate,], such as Pori epsilon-caprolactone monochrome (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, and monochrome [2-(meta) acryloyloxyethyl] ASSHIDO phosphate, and halogen content (meta) acrylate [-- for example trifluoro -- ethyl (meta) -- acrylate -- two -- two -- three -- three -- tetrafluoro -- propyl (meta) -- acrylate -- two -- two -- three -- four -- four -- four -- hexafluoro one -- butyl (meta) -- acrylate -- perfluoro -- octyl -- ethyl (meta) -- acrylate -- etc. --] -- etc. -- containing -- having .

[0037] In a bifunctional compound (2 organic-functions polymerization nature diluent) for example, the di(meth)acrylate of 2 and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl -2 and 2-dimethyl-3-hydroxy propionate and alkylene (polyoxy) GURIKORUJI (meta) acrylate [-- for example Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane

JIORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate,], GURISERINJI (meta) acrylate, such as pentane JIORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, pen TAERISURITORUJI (meta) acrylate, Hydroxy pivalate neopentyl glycol (meta) acrylate, di (meth)acrylate [of the alkylene oxide addition products (ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, etc.) of bisphenol A] [— for example di(meth)acrylate [which has] and bridge formation alicyclic hydrocarbon radicals, such as di(meth)acrylate of 2 and 2-screw (2-hydroxy ethoxy phenyl) propane, — for example], such as tricyclodecane JIMETANORUJI (meta) acrylate and JISHIKUROPENTAJIENJI (meta) acrylate, and acrylic-acid (meta) addition product [of 2 organic-functions epoxy resin] [— for example], such as an acrylic-acid (meta) addition product of 2 and 2-screw (glycidyoxy phenyl) propane, etc. is contained.

[0038] As a polyfunctional compound (polyfunctional polymerization nature diluent) For example, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, trimethylol propane TORIOKISHI ethyl (meta) acrylate, Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, tetra-methylol METANTORI (meta) acrylate, Tetramethylolmethane tetrapod (meta) acrylate, tris (acryloyloxy) isocyanurate, The Tori (meta) acrylate of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, the Tori (meta) acrylate of tris (hydroxypropyl) isocyanurate, triaryl trimellitic acid, triallyl isocyanurate, etc. can be illustrated.

[0039] These ethylene nature unsaturated compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. When an ethylene nature unsaturated compound can be chosen according to the covering gestalt of an optical fiber, for example, it uses for the secondary coating of an optical fiber, tape material, a drop wire, etc., as an ethylene nature unsaturated compound acrylate [which has an N-vinyl-nitrogen content heterocyclic compound (for example, [N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl caprolactam], etc.) and a bridge formation alicyclic hydrocarbon radical (meta) — for example Isobornyl (meta) acrylate, dicyclopentadiene (meta) acrylate, In forming a hard coat, using monofunctional nature compounds, such as], such as isobornyl oxy-ethyl (meta) acrylate and JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, in many cases the need -- responding -- a monofunctional nature compound -- bifunctional compound [— for example (Polyoxy)], such as alkylene GURIKORUJI (meta) acrylate and di(meth)acrylate of the alkylene oxide addition product of bisphenol A, a polyfunctional compound [TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate] etc., etc. are used in many cases.

[0040] the viscosity to which the class of urethane (meta) acrylate oligomer or ethylene nature unsaturated compound and a resin constituent ask for the amount of the ethylene nature unsaturated compound used -- responding -- for example, the urethane (meta) acrylate oligomer 100 weight section -- receiving -- the 10 - 200 weight section -- desirable -- the 20 - 150 weight section -- it can choose from about 30 to 100 range still more preferably.

[0041] As a [(C) photopolymerization initiator] photopolymerization initiator for example, 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone, alkyl phenyl ketone, or its derivative [— for example A 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, acetophenone diethyl ketal,], such as propiophenone, such as acetophenones, such as an alkoxy acetophenone, or a derivative of those, and 2-hydroxy-2-methylphenyl propane-1-ON, or a derivative of those, benzyl dimethyl ketal, benzophenone, or its derivative [— for example Benzophenone, 3, and 3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone,] and benzoylbenzoic acid alkyls, benzyl, or its derivative [— for example, [such as a 4 and 4'-methoxybenzophenone, 4, and 4'-diamino benzophenone and a screw (4-dialkyl aminophenyl) ketone,]], such as benzyl and benzyl methyl ketal, a benzoin, or its derivative [benzoin,], such as benzoin iso-propyl ether and benzoin isobutyl ether, Xanthone, a thioxan ton and a thio KISATON derivative, a fluorene, The 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino propane -1, 2-benzyl-2-dimethylamino -1 -(mono-HORINO phenyl)- Butanone -1, screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide, 2, 4, and 6-trimethyl phenyl phosphine oxide etc. is mentioned. These photopolymerization initiators are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0042] The amount of the photopolymerization initiator used is preferably chosen from the range of 0.5 - 5 weight section (for example, 1 - 5 weight section) extent 0.1 - 10 weight section and often to the total amount 100 weight section of (A) urethane (meta) acrylate oligomer and (B) ethylene nature unsaturated compound.

[0043] In the resin constituent of [photopolymerization accelerator] this invention, in order to promote the photopolymerization reaction by the photoinitiator if needed, various photopolymerization accelerators (a trimethylamine, triethanolamine, etc.), for example, tertiary amine, a dialkylamino benzoic acid or its derivative, a phosphines (for example, 4-dimethylamino benzoic-acid, 4-dimethylamino benzoate, etc.) system photopolymerization accelerator (phosphine system compounds, such as aryl phosphines, such as triphenyl phosphine, and trialkylphosphine), etc. may be added. These polymerization promoters are independent, or two or more sorts can be combined, business can be carried out and the addition of a polymerization promoter can be chosen from the range of 0.01 - 10 weight section extent to the total amount 100 weight section of for example, urethane (meta) acrylate oligomer and (B) ethylene nature unsaturated compound.

[0044] In order to prevent generating of hydrogen gas still more effectively, little addition of the stabilizer may be carried out at the constituent of [stabilizer and antioxidant] this invention. As a stabilizer, a hindered phenolic antioxidant, a hindered amine system antioxidant, a sulfur system antioxidant, etc. can be used, for example.

[0045] The compound which has the hydroxyphenyl radical which t-butyl permuted as a hindered phenol system stabilizer, For example, 2, 6-G t-butylhydroxytoluene, 2,2'-methylene bis (4-methyl-6-t-butylphenol), 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), A triethylene glycol-screw [(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 1,6-hexanediol-screw - [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol-tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 2, 4-screw [(n-octylthio) -6-(4-hydroxy - 3, 5-G t-butylanilino)]-1,3,5-triazine, A 2 and 2-thio-diethylene screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Octadecyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, A 2 and 2'-thio screw (4-methyl-6-t-butyl) phenol, a 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butyl) phenol, N and N'-hexa methylenebis (3 5 - G t-butyl-4-hydroxy-hydranalium thinner MAMIDO), 3, 5-G t-butyl-4-hydroxy-benzyl FOSUFONETO-diethyl ester, etc. are mentioned.

[0046] As a hindered amine system anti-oxidant, it is screw - (2, 2, 6, and 6-tetramethyl piperidiny-4-sebacate) and succinic-acid dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy, for example. - A 2, 2, 6, and 6-tetramethyl piperidyl polycondensation object etc. is mentioned. As a sulfur system anti-oxidant, dilauryl -3, 3'-dithio propionate, dimyristyl -3, 3'-dithio propionate, distearyl -3, 3'-dithio propionate, and pentaerythritol-tetrakis - (beta-lauryl-thiopropionate), JITORIDESHIRU -3, 3'-dithio propionate, 2-mercaptobenzimidazole, etc. are mentioned, for example.

[0047] The addition of these antioxidants is 2.0 or less (0 - 2 % of the weight) % of the weight to the whole resin constituent, and it is usually desirable from the balance of the amount of hydrogen generation of gas, and a cure rate that it is about 0.5 - 1.0 % of the weight.

[0048] In the resin constituent of this invention, various additives other than said component, such as stabilizers, such as an antioxidant except said and an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, an organic solvent, a silane coupling agent, a surfactant, a color pigment, organic, or a non-subtlety particle, may be added if needed, for example. Since the photo-curing mold resin constituent of this invention has the large cure rate by the exposure of activity beams of light, such as ultraviolet rays, hardening effectiveness is high and the hardened material of the resin constituent generated by optical exposure has remarkably few yields of it being not only low water absorption but hydrogen gas. Therefore, the approach using said resin constituent is useful as an approach of reducing the yield of absorptivity and hydrogen gas and reducing the transmission loss of an optical fiber.

[0049] Moreover, the resin constituent of this invention is suitable as an ultraviolet curing mold cladding material which covers an optical fiber indirectly through a primary [at least] enveloping layer (primary layer). That is, the resin constituent of this invention can be used for the tape-ized material for tape-izing tape core wire which consisted of an ingredient (cladding material) for fiber strands, such as a secondary enveloping layer (secondary layer) of an optical fiber, and the 3rd enveloping layer (coloring matter layer), and two or more fiber core wire, the coating material for drop wires, the cladding material for waterproofing fiber cables, the shock absorbing material for submarine cables, etc. according to the properties (Young's modulus etc.) of

hardening resin. The optical fiber indirectly covered with the hardening film of such a resin constituent can cover an optical fiber with said resin constituent indirectly, and can obtain it by stiffening said resin constituent by optical exposure (especially UV irradiation).

[0050]

[Effect of the Invention] Since the polyurethane (meta) acrylate which contains aliphatic series macromolecule polyol as a polyol component is used for the photo-curing mold resin constituent of this invention, it can reduce greatly water absorption and the amount of hydrogen generation of gas, and can form the cladding material of high Young's modulus. Moreover, although photoresists, such as N-vinyl pyrrolidone, are high, even if it uses an ethylene nature unsaturated compound with high water absorption or the concentration of a urethane group makes it high, the cladding material of low water absorption can be formed. Furthermore, even if it does not add stabilizers, such as an antioxidant, the amount of hydrogen generation of gas can be reduced remarkably. Moreover, even if the dose of activity beams of light, such as ultraviolet rays, is little, while a high photoresist is shown, the property of a resin constituent is maintainable on high level. Therefore, contamination by hydrogen is controlled, there is no possibility that transmission loss may increase, and dependability, especially the long-term dependability of an optical fiber can be raised. Therefore, the photo-curing mold resin constituent of this invention is very effective as a cladding material for optical fibers.

[0051]

[Example] Although this invention is explained more below at a detail based on an example, this invention is not limited to these examples.

(1) Synthetic [synthetic example 1] hydrogenation dimer diol (Toagosei make and trade name "PESUPORU HP-1000" OH ** 200 mgKOH/g) 5.49kg of polyurethane acrylate oligomer and 25g of potassium hydroxides were prepared, and the addition polymerization of the propylene oxide 4.51kg was carried out at 110-120 degrees C under the nitrogen air current. Filtration removed, after adding water and a synthetic magnesium silicate (the product made from Consonance Chemistry, "KYOWADO 600") after reaction termination and making a potassium hydroxide adsorb. Subsequently, it dehydrates until a moisture content becomes 0.05 or less % of the weight, and it is the polyether ("DDP-1000" is called hereafter.) of number average molecular weight 1000. 56.0 % of the weight of hydrogenation dimer diol residue contents was obtained.

[0052] [Synthetic example 2] ROKUSA Norian (about 80 % of the weight [of 12-hydroxy stearyl alcohol contents], Henkel Hakusui make, OH ** 357 mgKOH/g) 3.1kg and 25g of potassium hydroxides were prepared, and the addition polymerization of the propylene oxide 6.90kg was carried out at 110-120 degrees C under the nitrogen air current. Filtration removed, after adding water and a synthetic magnesium silicate (the product made from Consonance Chemistry, "KYOWADO 600") after reaction termination and making a potassium hydroxide adsorb. Subsequently, it dehydrates until a moisture content becomes 0.05 or less % of the weight, and it is the polyether ("LXP-1000" is called hereafter.) of number average molecular weight 1000. 21.8 % of the weight of 12-hydroxy stearyl alcohol residue contents was obtained.

[0053] [Synthetic example 3] Mixed liquor (2 and 4-tolylene diisocyanate 696.8g and "DDP-1000" 1000g obtained in the synthetic example 1) was made to react at the temperature of 70-80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours. Subsequently, after cooling this reaction mixture to 40 degrees C, the inside of a reaction container is permuted by dry air, and they are 2 and 6-G t-butylhydroxytoluene (BHT) 0.72g and diazabicyclo -(2.2.2)- Added octane 0.24g and 2-hydroxyethyl acrylate 696g, it was made to react at the temperature of 60-70 degrees C for 3 hours, and polyurethane acrylate oligomer ("Oligomer A" is only called hereafter) was obtained.

[0054] [Synthetic example 4] 2 and 4-tolylene diisocyanate 209.2g, tetramethylen ether glycol (number average molecular weight 3000) 171.9g, "DDP-1000" 79.6g, tripropylene glycol 28.7g obtained in the synthetic example 1, To the resultant acquired like the synthetic example 3 using ethylene screw (hydroxyethyl sulfide) 5.8g BHT 0.21g, diazabicyclo -(2.2.2)- Octane 0.07g and 2-hydroxyethyl acrylate 204.8g were added, and polyurethane acrylate oligomer ("Oligomer B" is only called hereafter) was obtained by making it react.

[0055] It replaced with "DDP-1000" of the example 3 of the [synthetic example 5] composition,

and polyurethane acrylate oligomer ("Oligomer C" is only called hereafter) was obtained like the synthetic example 3 except using "LXP-1000" obtained in the synthetic example 2.

[0056] It is made to be the same as that of the example 3 of the [synthetic example 6] composition. 2, 6-tolylene diisocyanate 522.6g, Tetramethylen ether glycol (number average molecular weight 3000) 324g, Polyoxypropylene glycol (number average molecular weight 1000) 150g, Tripropylene glycol 65.7g and ROKUSA Norian (about 80 % of the weight of 12-hydroxy stearyl alcohol contents) 125.6g are made to react. To the acquired resultant, they are BHT 0.5g and 1 and 8-diazabicyclo. -(5.4.0)- add 2-hydroxyethyl acrylate 464.0g and UNDESE-7-en 0.16g and by making it react Polyurethane acrylate oligomer ("Oligomer D" is only called hereafter) was obtained.

[0057] It replaced with DDP-1000 of the example 3 of the [synthetic example 7] composition, and polyurethane acrylate oligomer ("Oligomer E" is only called hereafter) was obtained like the synthetic example 3 except using the polyoxypropylene glycol of number average molecular weight 1000.

[0058] It replaced with DDP-1000 of the example 3 of the [synthetic example 8] composition, and polyurethane acrylate oligomer ("Oligomer F" is only called hereafter) was obtained like the synthetic example 3 except using the tetramethylen ether glycol of number average molecular weight 1000.

[0059] [Synthetic example 9] 2 and 6-tolylene diisocyanate 871g, tetramethylen ether glycol (number average molecular weight 3000) 540g, Polyoxypropylene glycol (number average molecular weight 1000) 250g, It is made to react like the synthetic example 3 using tripropylene glycol 109g. To the acquired resultant, it is BHT. 0.82g, dibutyl tin JIRAU rate 0.27g, and 2-hydroxyethyl acrylate 947.0g were added, and polyurethane acrylate oligomer ("Oligomer G" is only called hereafter) was obtained by making it react.

[0060] (2) "Oligomer A" - "Oligomer G" obtained in the preparation examples 1-7 of an ultraviolet curing mold resin constituent and the example 1 of a comparison - the examples 3-9 of 2 composition, An acrylic monomer (isobornyl acrylate, N-vinyl pyrrolidone), a photoinitiator (IRUGAKYUA 184:1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone -) IRUGAKYUA 1700:screw-(2, 6-dimethoxybenzoyl)- 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide / 2-hydroxy-2-methylphenyl propane-1-ON =25/75 % of the weight mixture - The ultraviolet curing mold resin constituent of the presentation which all show in Table 1 using the Ciba-Geigy make was prepared. The water absorption of a hardening coat, a hydrogen yield, Young's modulus, and elongation physical properties were investigated as follows using the obtained resin constituent.

[0061] (3) Apply said ultraviolet curing mold resin constituent on an evaluation approach 1. sample preparation glass plate at about 200-micrometer thickness, and they are the inside of atmospheric air, and ultraviolet rays Exposure 50 mJ/cm² And it irradiated by 500 mJ/cm² (wavelength of 350nm), and the hardening film was obtained.

2. After leaving a hardening film for 24 hours or more under 23 degrees C of measurement of Young's modulus, and the ambient atmosphere of 50%RH, the modulus of elasticity in tension (Young's modulus) was measured 2.5% the condition for 25mm and speed-of-testing [of 1mm]/between the marked lines.

3. Tensile strength and measurement exposure 500 mJ/cm² of elongation after fracture Under the ambient atmosphere of 23 degrees C and 50%RH, after leaving the hardening film which irradiated ultraviolet rays for 24 hours or more, it was measured the condition for 25mm and speed-of-testing [of 50mm]/between the marked lines.

4. Measurement exposure 500 mJ/cm² of amount of hydrogen generation of gas After having put the hardening film into the head space bottle after leaving the hardening film which irradiated ultraviolet rays under the ambient atmosphere of 23 degrees C and 50%RH for 24 hours or more, and leaving it at 100 degrees C for 48 hours, the amount of generation of hydrogen gas was measured with the gas chromatography.

5. Measurement JIS of water absorption It measured based on B law of K7209. That is, weighing capacity of the weight (W1) of the hardening film produced by the approach of the above "1. sample preparation" is carried out, attached groundwater is removed after 24-hour immersion to underwater [23-degree C], and weighing capacity of the weight (W2) is carried out.

Subsequently, it dries at 50 degrees C among a desiccator for 24 hours, weighing capacity of the weight (W3) is carried out again, and water absorption is computed by the following formula.
Water absorption (% of the weight) = $[(W2-W3) / W1] \times 100$ result is shown in Table 1.

[0062]

[Table 1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
オリゴマー-A	70	35							
オリゴマー-B			70						
オリゴマー-C				70					
オリゴマー-D					70	35	21		
オリゴマー-E		35						70	
オリゴマー-F									70
オリゴマー-G						35	49		
イソボルニルアクリレート	20	20	20	20	20	20	20	20	20
N-ビニルピロリドン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
光開始剤									
イリガット184	3	3		3		3	3	3	3
イリガット1700			3		3				
〔オリゴマーの特性〕									
ウレタン基濃度(g/g)	3.25	3.25	3.39	3.25	3.61	3.65	3.66	3.32	8.32
脂肪酸高分子ジオール残基の含有量 (重量%)	23.3	11.7	6.4	9.0	6.0	3.0	1.8	—	—
〔硬化被膜の特性〕									
吸水率 (重量%)	1.8	2.5	2.5	2.0	2.0	2.5	2.7	4.6	3.6
水素発生量 (μl/g)	8.3	8.0	7.8	4.7	5.0	5.5	7.0	9.3	20.7
ヤング率 (Kg/mm ²)	96	85	88	94	102	104	107	54	68
伸び (%)	41	35	43	35	32	80	30	48	51

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-95640

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

C 0 3 C 25/02

C 0 3 C 25/02

B

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

C 0 8 G 18/48

C 0 8 G 18/48

C 0 9 D 4/02

C 0 9 D 4/02

175/16

175/16

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-248138

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月19日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 西村 光弘

大阪市東淀川区大槻1丁目16番2号

(72) 発明者 上村 節

大阪府池田市五月ヶ丘5丁目1番3-424号

(74) 代理人 弁理士 飯田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 光硬化型樹脂組成物を用い、高ヤング率で、吸水率および水素発生量が低減した光ファイバ用被覆材を得る。

【解決手段】 (A) ポリオール成分としてC14-40 ポリオール(水添ダイマージオール、12-ヒドロキシステアリアルアルコールなど)を含むポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、(B) エチレン性不飽和化合物、および(C) 光重合開始剤を含有する光硬化型樹脂組成物で、少なくとも一次被覆層を介して、光ファイバを間接的に被覆し、光照射することにより被覆された光ファイバを得る。前記ポリオール成分は、(a1) C14-40 ポリオール又はそのアルキレンオキサイド付加体、(a2) C14-40 ポリオールと他のポリオールとの混合物で構成できる。成分(A)は、ポリオール成分が(a1)以外の他のポリオールで構成されているポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含んでいてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオール成分として炭素数14～40のポリオールを含むポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、(B) エチレン性不飽和化合物、および(C) 光重合開始剤を含有する光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 炭素数14～40のポリオールが、高級脂肪酸から誘導された脂肪族ジオールである請求項1記載の光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物。

【請求項3】 炭素数14～40のポリオールが、水添ダイマージオールおよび12-ヒドロキシステアリアルアルコールから選択された少なくとも一種である請求項1記載の光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物。

【請求項4】 ポリオール成分が、下記(a1)又は(a2)のいずれかである請求項1記載の光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物。

(a1) 炭素数14～40のポリオール又はそのアルキレンオキシド付加体

(a2) 炭素数14～40のポリオール(a1)と他のポリオールとの混合物

【請求項5】 (A) ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーが、下記(A1)～(A3)のいずれかである請求項1記載の光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物。

(A1) ポリオール成分が炭素数14～40のポリオール又はそのアルキレンオキシド付加体(a1)で構成されているポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー

(A2) ポリオール成分が炭素数14～40のポリオール(a1)と他のポリオールとの混合物で構成されているポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー

(A3) ポリオール成分が炭素数14～40のポリオール(a1)で構成されている前記ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A1)と、ポリオール成分が炭素数14～40のポリオール(a1)以外の他のポリオールで構成されているポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとの混合物。

【請求項6】 炭素数14～40のポリオールの割合が、ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー全体の1～50重量%である請求項1記載の光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物。

【請求項7】 少なくとも一次被覆層を介して、光ファイバが請求項1記載の樹脂組成物の硬化膜で間接的に被覆されている被覆された光ファイバ。

【請求項8】 少なくとも一次被覆層を介して、光ファイバを請求項1記載の樹脂組成物で間接的に被覆し、光照射により前記樹脂組成物を硬化させる光ファイバの被覆方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低吸水性および水素発生量の少ない光ファイバ用被覆材、特に2次被覆、

テープ材、ドロップワイヤ被覆材、防水ファイバケーブル被覆材および海底ケーブル緩衝材を形成するために有用な紫外線硬化型樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 光ファイバに用いられるガラスファイバは、非常に脆く傷つき易いだけでなく、汚染によって光伝送損失が大きくなる。このため、ガラスファイバを保護および補強するため、ガラスファイバの線引き直後に、その表面に柔らかく、ヤング率の低い温度依存性の小さなウレタン(メタ)アクリレート系の紫外線硬化型樹脂で1次被覆した後、高いヤング率を有する紫外線硬化型樹脂で2次被覆している。さらに光ファイバを識別するため、カラー材で3次被覆する場合がある。この3次被覆を含めてコーティングした1本のファイバをファイバ素線という。さらに、数本のファイバ素線を束ねて、テープ材によりテープ状にしたものをテープ心線といい、そのテープ化材としても紫外線硬化型樹脂が使用されている。更に、このテープ心線を複数本収納して光ケーブルとして使用される。また、一般家庭などに引き込むための光ファイバをドロップワイヤ、引き落とし線などと称しており、このドロップワイヤにも、1本又は2～3本のファイバ素線をヤング率の高い紫外線硬化型樹脂で肉厚に被覆したワイヤが使用されている。

【0003】 これらの光ケーブルやドロップワイヤは、各種の環境下で使用される。特に、管路内やマンホール内では光ケーブルが水に浸ることが多く、ドロップワイヤも屋外で利用されるため雨水や高温多湿下に晒されることになる。このような環境下で被覆材の吸水により光ファイバの強度が低下するのを防止するため、ケーブル内に防水材料を充填した防水ケーブルが多く使用されている。しかし、防水材料だけで長期間に亘って水を完全に遮断することは困難であり、水による被覆材の劣化および強度低下や、吸水による被覆材の膨脹、著しい場合には水泡や剥離が発生し、伝送特性を低下させる原因となる。

【0004】 一方、光ファイバの生産性を向上させるため、硬化速度が速く、低紫外線照射量でも充分硬化する樹脂が求められている。例えば、活性の高い光開始剤を使用する方法(特公平6-70113号公報)、N-ビニルピロリドンなどの極性を有し、かつ強い水素結合性のビニルモノマーの併用(特公平1-19694号公報、特公平6-70113号公報)などが提案されている。しかし、N-ビニルピロリドンなどのビニルモノマーを多く使用すると、当然吸水率が高くなり、低吸水性の被覆材を得るのが非常に困難となる。

【0005】 また、2次被覆材、テープ材、ドロップワイヤ用被覆材などでは、高ヤング率の硬化物性を必要とするため、極性の高いウレタン基の濃度を高める方法(特開平5-163318号公報)が提案されている。しかし、この方法も被覆材の極性を高めるため低吸水性

の被覆材を得るのが困難となるばかりでなく、水素ガス発生量も増加し、被覆材の伸びも犠牲とせざるを得ない。ウレタン基の濃度を非常に小さくすれば低吸水性の被覆材が得られるものの、逆に低ヤング率の被覆材しか得られず、高ヤング率の被覆材を得ることが困難となる。

【0006】さらに、水素ガスの発生は、光伝送損失の増加をもたらす。すなわち、水素ガスは樹脂やガラスに対する拡散係数が多いので、通常の使用条件でも石英ファイバ中に水素が拡散し、石英ファイバの主成分SiO₂やドーパントであるGeO₂などの欠陥部位に捕捉され、伝送損失が増加するものと考えられている。従って、光ファイバ被覆用紫外線硬化型樹脂組成物には、水素ガス発生量の少ないことが要求されている。特開平2-11611号公報には、ウレタンアクリレートなどのエチレン性不飽和結合を有する化合物と、ピペリジン環を有する(メタ)アクリレートと、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などの酸化防止剤とを含むガラスファイバ用被覆材材料が開示されている。このような樹脂組成物でも水素ガス発生量は低減できる。しかし、酸化防止剤の添加により、硬化速度が低下したり、ゲル分率が低下する。そのため、光硬化性樹脂組成物の高い特性を維持しつつ、水素ガス発生量を低減することが困難となる。

【0007】従来、光ファイバ用被覆材には、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(以下、単にPTMEGと略す場合がある)をベースとしたポリウレタン(メタ)アクリレートや、ポリプロピレンエーテルグリコール(以下、単にPPGと略す場合がある)をベースとしたポリウレタン(メタ)アクリレートが使用されている。PTMEG系ポリウレタン(メタ)アクリレートは、硬化性に優れ、比較的高い弾性率を示すが、結晶性が強いので保管中に結晶化が起こり、作業性を低下させるだけでなく水素発生量が多い。また、PPG系ポリウレタン(メタ)アクリレートは、低粘度で作業性に優れるが、硬化性、耐熱性、低吸水性に劣る。

【0008】このように、光ファイバ用被覆材には、吸水率が低くかつ水素ガス発生量が少ないことが要望されており、そのため(メタ)アクリル酸エステルとジエン化合物との共重合体であって、ヒドロキシル基を有する共重合体から誘導された構造を有するポリウレタン(メタ)アクリレート(特開昭63-74940号公報)や、ポリエーテルポリオール成分としてポリ(オキシ)ブチレングリコールを含むポリウレタン(メタ)アクリレート(特開平4-74735号公報)を使用して、吸水率や水素ガス発生量を低減する方法が試みられている。しかし、これらの方法では、低弾性率の被覆材しか得られず、高弾性率を必要とする2次被覆材やテープ材、ドロップワイヤ被覆材用としては好ましくない。また、高ヤング率の2次被覆材やテープ材として、ポリエ

ーテルポリカーボネートジオールをポリオール成分として用いたポリウレタン(メタ)アクリレートを使用する方法が提案されている(特開平6-313022号公報)。しかし、上記ポリウレタン(メタ)アクリレートによる被覆材は、吸水率、水素ガス発生量が低いとは言い難い。

【0009】特開平4-77514号公報には、炭素数36のダイマー酸を水素化した水添ダイマージオールを使用したポリウレタンアクリレートが、表面張力の低い基材(オフセットインキの印刷面やポリプロピレンなど)に対する密着性が高く、硬化膜の吸水性が小さいことが記載されている。しかし、光ファイバ用被覆材に対する種々の要求物性(高ヤング率で伸びがあり、低吸水性、低水素発生など)を備えていることは記載されていない。特開平5-262848号公報には、水素化されていてもよいダイマー酸残基を有するポリエステルポリオールをベースとしたポリウレタン(メタ)アクリレートが、低吸水性、耐温水老化性に優れることが記載されている。しかし、エステル結合を分子主鎖中に有するポリエステルポリオールを用いるため、加水分解、特に高温水中で長時間放置すると加水分解が生じ、伸びなどの皮膜物性が著しく低下し、長期間に亘り高い信頼性を維持できない。

【0010】特開平4-310545号公報には、重合性ビニル基を有しない平均分子量500以下の末端OH化合物(例えば、1,10-デカンジオール、4,4'-メチレンビスシクロヘキサノールなどの多価アルコール)を使用したポリウレタン(メタ)アクリレートが、高ヤング率で伸びのある2次被覆材、テープ材を与えることが開示されている。しかし、末端OH化合物の分子量が小さく、100~300kg/mm²の高弾性率とするため、ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーのウレタン基の濃度が必然的に非常に高くなり、低吸水性、低水素ガス発生量の被覆材を得ることが極めて困難である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、低吸水性で水素ガス発生量を低減でき、高ヤング率の被覆材を形成できる光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、N-ビニルピロリドンなどの吸水性の高いアクリルモノマーを併用したり、ウレタン基の濃度が高くても、低吸水性の被覆材を形成できる光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、酸化防止剤などの添加剤の添加量がゼロないし少量であっても、高い光硬化性を維持しつつ水素ガス発生量を低減できる光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物を提供することにある。本発明の別の目的は、高ヤング率の2次被覆材、テープ材、ドロップワイヤ被覆材、防水ファイバケーブル被覆材および海底ケーブル緩衝材を与え

る光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、光ファイバにおける伝送損失の増加を抑制できる光ファイバ、および光ファイバの被覆方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、ポリオール成分として脂肪族の長鎖ポリオールを含有するポリウレタン（メタ）アクリレートを使用すると、吸水率と水素発生量が低減した被覆材を与える光ファイバ被覆用紫外線硬化型樹脂組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明の光ファイバ被覆用光硬化型樹脂組成物は、(A) ポリオール成分として炭素数14～40のポリオール（C₁₄₋₄₀ ポリオール）を含むポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、(B) エチレン性不飽和化合物、および(C) 光重合開始剤を含有する。前記C₁₄₋₄₀ ポリオールは、高級脂肪酸から誘導された脂肪族ジオール、例えば、水添ダイマージオール、1,2-ヒドロキシステアリルアルコールなどであってもよい。前記ポリオール成分は、(a1) C₁₄₋₄₀ ポリオール又はそのアルキレンオキシド付加体、又は(a2) C₁₄₋₄₀ ポリオール(a1) と他のポリオールとの混合物であってもよい。さらに、(A) ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、下記(A1)～(A3)のいずれかであってもよい。

(A1) ポリオール成分がC₁₄₋₄₀ ポリオール又はそのアルキレンオキシド付加体(a1) で構成されているポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー

(A2) ポリオール成分がC₁₄₋₄₀ ポリオール(a1) と他のポリオールとの混合物で構成されているポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー

(A3) ポリオール成分がC₁₄₋₄₀ ポリオール(a1) で構成されている前記ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー(A1) と、ポリオール成分がC₁₄₋₄₀ ポリオール(a1) 以外の他のポリオールで構成されているポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーとの混合物。前記C₁₄₋₄₀ ポリオールの割合は、ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー全体の1～50重量%程度である。本発明は、少なくとも一次被覆層を介して、光ファイバが請求項1記載の樹脂組成物の硬化膜で間接的に被覆されている被覆された光ファイバ、少なくとも一次被覆層を介して、光ファイバを請求項1記載の樹脂組成物で間接的に被覆し、光照射により前記樹脂組成物を硬化させる光ファイバの被覆方法も提供する。なお、本明細書において、アクリル系単量体およびメタクリル系単量体を（メタ）アクリル系単量体として総称する。

【0014】

【発明の実施の形態】光ファイバの被覆に好適に用いられる本発明の光硬化型樹脂組成物は、(A) ポリウレタ

ン（メタ）アクリレートオリゴマー、(B) エチレン性不飽和化合物、および(C) 光重合開始剤で構成される。これらの成分(A)、(B) および(C) について説明する。

【0015】[(A) ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー] 本発明において、ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、少なくとも炭素数14～40のポリオール（以下、単にC₁₄₋₄₀ ポリオール又は脂肪族高分子ポリオールという場合がある）を含むポリオール成分、ポリイソシアネートおよびヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートのウレタン化反応により得ることができる。ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの重量平均分子量は、例えば、200～20000、好ましくは300～10000程度である。

【0016】前記ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、下記の3つの態様に大別できる。

(A1) ポリオール成分がC₁₄₋₄₀ ポリオール(a1) で構成されているポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、(A2) ポリオール成分がC₁₄₋₄₀ ポリオール(a1) と他のポリオール(a2) との混合物で構成されるポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、および

(A3) ポリオール成分がC₁₄₋₄₀ ポリオール(a1) で構成されている前記ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー(A1) と、ポリオール成分がC₁₄₋₄₀ ポリオール(a1) 以外の他のポリオール(a2) で構成されているポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーとの混合物。

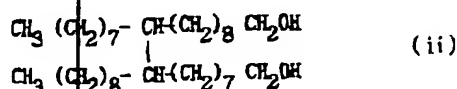
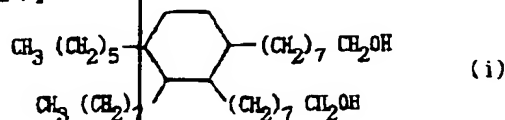
【0017】ポリオール成分

前記(A1)～(A3)の態様において、(a1) 炭素数14～40のポリオールには、高級脂肪酸から誘導された飽和又は不飽和脂肪族ポリオール（特に脂肪族ジオール）、例えば、モノミリスチン（1-モノミリスチン、2-モノミリスチン）、モノパルミチン（1-モノパルミチン、2-モノパルミチン）、モノステアリン（1-モノステアリン、2-モノステアリン）、モノオレイン（1-モノオレイン、2-モノオレイン）、水添ダイマージオール、1,2-ヒドロキシステアリルアルコール、9,10-ジオキステアリン酸、1,2-ヒドロキシシノレイルアルコール、1,2-ヘキサデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール（ジュニペリン酸の接触還元体又はタブシア酸の接触還元体）、1,21-ヘニコサンジオール（日本酸の接触還元体）、キミルアルコール、パチルアルコール（セラキルアルコールの水素添加物）、セラキルアルコールなどが含まれる。これらの脂肪族高分子ジオールは、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。好ましい脂肪族高分子ポリオールには、炭素数16～38程度のジオール、例えば、水添ダイマージオール、モノステアリン、1,2-ヒドロキシステアリルアルコールなどが含まれる。水添ダイマージオールは二重化した脂肪酸を水素添加した高分子量未

端ジオール（特に炭素数36の高純度ダイマー酸を水素添加した高分子量末端ジオール）であり、その主たる成分の構造は、下式 (i), (ii) で表すことができる。

【0018】

【化1】



水添ダイマージオールの組成割合は特に制限されず、例えば、前記式 (i) で表されるジオールと前記式 (ii) で表されるジオールの代表的な割合は、例えば、(i) / (ii) = 約3 / 1（重量比）程度であってもよい。水添ダイマージオールの市販品としては、例えば、「ダイマージオールKX-501」（荒川化学工業（株））、「ベスポールHP-1000」（東亜合成（株））などが挙げられる。1,2-ヒドロキシステアリルアルコールの市販品としては、「ロクサノール」（ヘンケル白水（株））が挙げられる。なお、高級脂肪酸から誘導されるポリオール（特にジオール）は単離された純粋化合物である必要はなく、脂肪族高分子ポリオールを主成分（例えば、60～100重量%、好ましくは75～100重量%）として含むポリオール組成物として使用してもよい。

【0019】さらに、(a1) 脂肪族高分子ポリオールは、アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランなどのC₂₋₅アルキレンオキシド）との付加体、エチレンカーボネートとの付加体およびこれらの混合物として使用可能である。特に、脂肪族高分子ポリオール（中でも脂肪族高分子ジオール）とアルキレンオキシドとの付加体が好ましい。好ましいアルキレンオキシドには、例えば、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランが含まれ、低吸水性で水素ガス発生量が少なく、高ヤング率の被覆材を形成するためには、プロピレンオキシドが好ましい。アルキレンオキシド付加体において、脂肪族高分子ポリオール残基の含有量は、例えば、5～90重量%、好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは15～70重量%程度である。脂肪族高分子ポリオール単位を含むポリオールの平均分子量は、例えば、約280～10000、好ましくは286～5000程度である。脂肪族高分子ポリオールの割合は、脂肪族高分子ポリオールの種類に応じて選択でき、例えば、ポリウレタン（メタ）アクリレート全体の1～50重量%、好ましくは2～40重量%、さらに好ましくは

3～30重量%程度の範囲から選択できる。例えば、水添ダイマージオールでは、ポリウレタン（メタ）アクリレート全体の3～30重量%、好ましくは5～25重量%程度であり、1,2-ヒドロキシステアリルアルコールでは、ポリウレタン（メタ）アクリレート全体の1～14重量%、好ましくは2～10重量%程度である。脂肪族高分子ポリオールの含有量が少な過ぎると、吸水率、水素発生量が共に高くなり、多過ぎると、硬化度の硬さが硬くなりすぎ、伸びも発現せず、2次被覆、テープ材やドロップワイヤとしての用途には適さない。

【0020】前記態様 (A2) (A3) のポリウレタン（メタ）アクリレートにおいて、脂肪族高分子ポリオール (a1) と組み合わせて使用可能な他のポリオール (a2) としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールや、比較的低分子のポリオール【エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、エチレンビス（ヒドロキシエチルスルフィド）など】などの活性水素化合物が挙げられる。ポリオール (a2) としてはポリエーテルポリオールが採用される。

【0021】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランなどのC₂₋₅アルキレンオキシド）の単独重合体又は共重合体、ビスフェノールAのアルキレンオキシド（例えば、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなど）付加体、水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド（例えば、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなど）付加体などが挙げられる。これらのポリエーテルポリオールは単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。好ましいポリエーテルポリオールには、C₂₋₄アルキレンオキシド、特にC₃₋₄アルキレンオキシド（プロピレンオキシドやテトラヒドロフラン）の単独又は共重合体（ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、テトラヒドロフランとプロピレンオキシドとの共重合体）が含まれる。ポリエーテルポリオールの重量平均分子量は、200～10000程度である。

【0022】ポリエステルポリオールとしては、例えば、ジオール成分（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物など）と、ラクトン（例えば、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトンなど）との付加反応物；上記ジオール成分と、二塩基酸成分（コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン

酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸など)との反応生成物;上記ジオール成分と上記二塩基酸成分とラクトンとの三成分の付加反応生成物などが挙げられる。なお、ポリエステルポリオールは、吸水性などに悪影響を及ぼさない量的範囲で使用できる。

【0023】ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、上記ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやジオール成分(2-メチルプロパンジオール、ジブピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-ドデカンジオール、12-ヒドロキシステアリアルアルコール、1, 4-ビス-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンなど)と短鎖ジアルキルカーボネート(例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのC1-4アルキルカーボネートなど)との反応により得られるポリカーボネートジオールが挙げられる。更に、前記ポリカーボネートポリオールに対して、アルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど)、ラクトン(ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトンなど)が付加した反応生成物であるポリエーテルジオールやポリエステルジオールなども使用できる。ポリカーボネートジオールの市販品としては、例えば、「デスモフェン2020E」(住友バイエル(株)製)、「DN-980」、「DN-982」および「DN-983」(日本ポリウレタン(株)製)などが挙げられる。

【0024】前記(A1)ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーでは、ポリオール成分として脂肪族高分子ポリオール(a1)が使用される。前記態様(A2)ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーにおいて、脂肪族高分子ポリオール(a1)と他のポリオール(a2)との割合は、ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー中の脂肪族高分子ポリオールの割合が前記含有量となる範囲で選択でき、例えば、(a1)/(a2)=5/95~95/5(重量比)、好ましくは10/90~90/10(重量比)、さらに好ましくは25/75~75/25(重量比)程度である。さらに、前記態様(A3)においては、脂肪族高分子ポリオール(a1)を用いたポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A1)と他のポリオール(a2)を用いたポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとの割合も、ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー混合物(A3)中の脂肪族高分子ポリオールの割合が前記含有量となる範囲で選択できる。ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A1)と他のポリオール(a2)を用いたポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとの割合は、例えば、前者/後

者)=5/95~95/5(重量比)、好ましくは10/90~90/10(重量比)、さらに好ましくは20/80~80/20(重量比)程度である。

【0025】ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート

ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシアリル(メタ)アクリレート[例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ-C₂₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートなど]、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアリル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、さらにグリシジル基又はエポキシ基含有化合物(例えば、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートなど)と(メタ)アクリル酸との付加反応により生成する化合物も挙げられる。これらのヒドロキシ基含有(メタ)アクリレートは単独で又は二種以上組合わせて使用できる。好ましいヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートは、ヒドロキシ-C₂₋₄アルキル(メタ)アクリレート、特に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどである。

【0026】ポリイソシアネート

ポリイソシアネートには、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートなどが含まれる。ポリイソシアネートとしてはジイソシアネートが広く用いられる。

【0027】芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4又は2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなどが挙げられる。芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-тетрайсоシアネートなどが例示できる。

【0028】芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 3-又は1, 4-キシリレンジイソシアネート若しくはその混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン若しくはその混合物などを挙げることができる。芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3, 5-トリイソシアネートメチルベンゼンなどが挙げられる。

【0029】脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロジイソシアネート)、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどを挙げることができる。脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3, 5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、2- (3-イソシアネートプロピル) -2, 5-ジ(イソシアネートメチル) -ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、2- (3-イソシアネートプロピル) -2, 6-ジ(イソシアネートメチル) -ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、3- (3-イソシアネートプロピル) -2, 5-ジ(イソシアネートメチル) -ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、5- (2-イソシアネートエチル) -2-イソシアネートメチル-3- (3-イソシアネートプロピル) -ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、6- (2-イソシアネートエチル) -2-イソシアネートメチル-3- (3-イソシアネートプロピル) -ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、5- (2-イソシアネートエチル) -2-イソシアネートメチル-2- (3-イソシアネートプロピル) -ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタン、6- (2-イソシアネートエチル) -2-イソシアネートメチル-2- (3-イソシアネートプロピル) -ビスクロ(2, 2, 1)ヘプタンなどが例示できる。

【0030】脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプトロエートなどを挙げることができる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8-トリイソシアネートオクタン、1, 6, 11-トリイソシア

ネートウンデカン、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアネートヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタンなどが例示できる。

【0031】さらに、イソシアネート化合物の誘導体も利用できる。イソシアネート化合物の誘導体としては、例えば、ダイマー、トリマー、ピュレット、アロファネート、カルボジミド、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(クルードMDI, α -MDI、ポリメリックMDIなど)、クルードTDI、及びイソシアネート化合物と低分子量ポリオールとの付加体などを挙げることができる。

【0032】これらポリイソシアネートのうち、ジイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、イソホロジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートなど)を用いる場合が多い。

【0033】なお、ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは前記成分を反応させることにより調製することができ、ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを構成する各成分の割合は、例えば、ポリイソシアネートのイソシアネート基(NCO基)1モルに対して、ポリオール成分のヒドロキシル基(OH基)0.1~0.8モル、好ましくは0.2~0.7モル、特に0.2~0.5モル程度、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート0.2~0.9モル、好ましくは0.3~0.8モル、特に0.5~0.8モル程度である。また、前記成分の反応方法は特に制限されず、各成分を一括混合して反応させてもよく、ポリイソシアネートと、ポリオール成分およびヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートのうちいずれか一方の成分とを反応させた後、他方の成分をさらに反応させてもよい。

【0034】反応に際しては、ウレタン化触媒を用いてもよい。ウレタン化触媒としては、アミン系触媒、錫系触媒、鉛系触媒などを使用できる。アミン系触媒としては、例えば、トリエチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロパン-1, 3-ジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミン、N, N, N', N', N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N", N"-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチル-N'- (2-ジメチルアミノエチル)ピペラジン、N-メチルモルホリン、N- (N', N'-ジメチルアミノエチル)モルホリン、1, 2-ジメチルイミダゾー

ル、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセ-7-エン(DBU、およびこのフェノール塩、オクチル酸塩など)、ジアザビシクロ(2, 2, 2)-オクタン(DABCO)、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルエタノール、N, N, N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコールビス(3-ジメチルアミノプロピル)エーテル、ビス(モルホリノエチル)エーテル、ビス(2, 6-ジメチルモルホリノエチル)エーテルなどが挙げられる。錫系触媒としては、例えば、スタナスオクトエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫メルカプタイド、ジブチル錫チオカルボキシレート、ジブチル錫ジマレエート、ジオクチル錫メルカプタイド、ジオクチル錫チオカルボキシレートなどが挙げられる。鉛系触媒としては、2-エチルヘキサノ酸鉛などが例示できる。これらの触媒のうち、錫系触媒、アミン系触媒(特に窒素原子を2個以上有する三級アミン触媒)が好ましい。ウレタン化触媒の添加量は、ウレタンオリゴマーに対して0.001~0.5重量%、好ましくは0.002~0.2重量%程度である。

【0035】(B)エチレン性不飽和化合物 エチレン性不飽和化合物としては、反応性希釈剤として機能し、室温(15~30℃程度)で液体または固体の重合性化合物が使用できる。エチレン性不飽和化合物には、単官能性化合物、二官能性化合物および多官能性化合物が含まれる。

【0036】単官能性化合物(単官能重合性希釈剤)には、例えば、複素環式エチレン性不飽和化合物[例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニル複素環化合物、モルホリン(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどの複素環式(メタ)アクリレートなど]、N-ビニルアセトアミド、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート[例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]、N, N'-ジメチルアクリルアミド、アルコキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレート[例えば、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなど]、アルキルフェノキシエチル(メタ)アクリレート[例えば、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートなど]、フェノキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレート[例えば、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなど]、アルキル(メタ)アクリレート[例え

ば、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなど]、シクロアルキル(メタ)アクリレート[例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなど]、アラルキル(メタ)アクリレート[例えば、ベンジル(メタ)アクリレートなど]、架橋脂環式炭化水素基を有するジ(メタ)アクリレート[例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレートなど]、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート[例えば、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、3-アクリロイルオキシグリセリン(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロパン、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど]、ポリε-カプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]アッシドフォスフェートなど]、ハロゲン含有(メタ)アクリレート[例えば、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレートなど]などが含まれる。

【0037】二官能性化合物(2官能重合性希釈剤)には、例えば、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートのジ(メタ)アクリレート、(ポリオキシ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート[例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタンジオールジ(メタ)アクリレートなど]、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ

(メタ) アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペン
 テルグリコール(メタ) アクリレート、ビスフェノール
 Aのアルキレンオキサイド(エチレンオキシド、プロピ
 レンオキシド、ブチレンオキシドなど) 付加物のジ(メ
 タ) アクリレート〔例えば、2, 2-ビス(2-ヒドロ
 キシエトキシフェニル) プロパンのジ(メタ) アクリレ
 ートなど〕、架橋脂環式炭化水素基を有するジ(メタ)
 アクリレート〔例えば、トリシクロデカンジメタノール
 ジ(メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエンジ(メ
 タ) アクリレートなど〕、2官能エポキシ樹脂の(メ
 タ) アクリル酸付加物〔例えば、2, 2-ビス(グリシ
 ジルオキシフェニル) プロパンの(メタ) アクリル酸付
 加物など〕などが含まれる。

【0038】多官能性化合物(多官能重合性希釈剤)と
 しては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)
 アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチ
 ル(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ
 (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ
 (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ
 (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ
 (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ
 (メタ) アクリレート、トリス(アクリロイルオキシ)
 イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル) イ
 ソシアヌレートのトリ(メタ) アクリレート、トリス
 (ヒドロキシプロピル) イソシアヌレートのトリ(メ
 タ) アクリレート、トリアリルトリメリット酸、トリア
 リルイソシアヌレートなどが例示できる。

【0039】これらのエチレン性不飽和化合物は、単独
 で又は二種以上組合わせて使用できる。エチレン性不飽
 和化合物は、光ファイバの被覆形態に応じて選択でき、
 例えば、光ファイバの二次被覆やテープ材、ドロップウ
 イヤなどに用いる場合、エチレン性不飽和化合物とし
 て、N-ビニル-窒素含有複素環化合物〔例えば、N-
 ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなど〕、
 架橋脂環式炭化水素基を有する(メタ) アクリレート

〔例えば、インボルニル(メタ) アクリレート、ジシク
 ロペンタジエン(メタ) アクリレート、インボルニルオ
 キシエチル(メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル
 (メタ) アクリレートなど〕などの単官能性化合物を用
 いる場合が多く、硬質の皮膜を形成する場合には、必要
 に応じて単官能性化合物とともに、二官能性化合物〔例
 えば、(ポリオキシ) アルキレングリコールジ(メタ)
 アクリレートやビスフェノールAのアルキレンオキシド
 付加物のジ(メタ) アクリレートなど〕や多官能性化合
 物〔トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート
 など〕などを用いる場合が多い。

【0040】エチレン性不飽和化合物の使用量は、ウレ
 タン(メタ) アクリレートオリゴマーやエチレン性不飽
 和化合物の種類、樹脂組成物の所望する粘度などに応じ
 て、例えば、ウレタン(メタ) アクリレートオリゴマー

100重量部に対して、10~200重量部、好ましく
 は20~150重量部、さらに好ましくは30~100
 程度の範囲から選択できる。

【0041】〔(C) 光重合開始剤〕光重合開始剤とし
 ては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェ
 ニルケトン、アルキルフェニルケトン又はその誘導体
 〔例えば、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフ
 エノン、アセトフェノンジエチルケタール、アルコキシ
 アセトフェノンなどのアセトフェノン又はその誘導体、
 2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オン
 などのプロピオフェノン又はその誘導体など〕、ベン
 ジルジメチルケタール、ベンゾフェノン又はその誘導体
 〔例えば、ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-
 メトキシベンゾフェノン、4, 4'-メトキシベンゾフ
 エノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ビス(4-
 ジアルキルアミノフェニル) ケトンなど〕、ベンゾイ
 ル安息香酸アルキル、ベンジル又はその誘導体〔例え
 ば、ベンジル、ベンジルメチルケタールなど〕、ベンゾ
 イン又はその誘導体〔ベンゾイン、ベンゾインイソプロ
 ピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなど〕、
 キサントン、チオキサントンおよびチオキサントン誘導
 体、フルオレン、2-メチル-1-[4-(メチルチ
 オ) フェニル]-2-モルホリノプロパン-1, 2-ペ
 ンジル-2-ジメチルアミノ-1-(モノホリノフェニ
 ル)-ブタノ-1, 2-ビス(2, 6-ジメトキシベンジ
 ル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルホスフィンオ
 キシド、2, 4, 6-トリメチルフェニルホスフィンオ
 キシドなどが挙げられる。これらの光重合開始剤は単独
 で又は二種以上組合わせて使用できる。

【0042】光重合開始剤の使用量は、(A) ウレタン
 (メタ) アクリレートオリゴマーおよび(B) エチレン
 性不飽和化合物の総量100重量部に対して、0. 1~
 10重量部、好ましくは0. 5~5重量部(例えば、1
 ~5重量部) 程度の範囲から選択する場合が多い。

【0043】〔光重合促進剤〕本発明の樹脂組成物に
 は、必要に応じて、光開始剤による光重合反応を促進す
 るため、種々の光重合促進剤、例えば、第3級アミン類
 (トリメチルアミン、トリエタノールアミンなど)、ジ
 アルキルアミノ安息香酸またはその誘導体(例えば、4-
 ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香
 酸エステルなど)、ホスフィン系光重合促進剤(トリフ
 エニルホスフィンなどのアリールホスフィン、トリアル
 キルホスフィンなどのホスフィン系化合物)などを添加
 してもよい。これらの重合促進剤は単独で又は二種以上
 組み合わせて用でき、重合促進剤の添加量は、例えば、
 ウレタン(メタ) アクリレートオリゴマーおよび(B)
 エチレン性不飽和化合物の総量100重量部に対して
 0. 01~10重量部程度の範囲から選択できる。

【0044】〔安定剤、酸化防止剤〕本発明の組成物に
 は、水素ガスの発生をさらに効果的に防止するため、安

10

20

30

40

50

定剤を少量添加してもよい。安定剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などが使用できる。

【0045】ヒンダードフェノール系安定剤としては、 α -ブチル基が置換したヒドロキシフェニル基を有する化合物、例えば、2, 6-ジ- α -ブチルヒドロキシトルエン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6- α -ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6- α -ブチルフェノール)、トリエチレングリコールビス[(3- α -ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサジオールビス[3-(3, 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス[(n -オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- α -ブチルアニリン)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 2'-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-チオビス(4-メチル-6- α -ブチル)フェノール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6- α -ブチル)フェノール、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、3, 5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステルなどが挙げられる。

【0046】ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-4-セバケート)、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル重縮合物などが挙げられる。硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3, 3'-ジチオプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-ジチオプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-ジチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス-(β -ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-ジチオプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾールなどが挙げられる。

【0047】これら酸化防止剤の添加量は、通常、樹脂組成物全体に対して2, 0重量%以下(0~2重量%)であり、水素ガス発生量、硬化速度の兼ね合いから、0, 5~1, 0重量%程度であるのが好ましい。

【0048】本発明の樹脂組成物には、必要に応じて前記成分の他に、例えば、前記以外の酸化防止剤や紫外線吸収剤などの安定剤、可塑剤、有機溶媒、シランカップリング剤、界面活性剤、着色顔料、有機または無機微粒子などの種々の添加剤を添加してもよい。本発明の光硬化型樹脂組成物は、紫外線などの活性光線の照射による

硬化速度が大きい、硬化効率が高く、光照射により生成する樹脂組成物の硬化物は、低吸水性であるだけでなく、水素ガスの発生量が著しく少ない。そのため、前記樹脂組成物を用いる方法は、吸水性、水素ガスの発生量を低減し、光ファイバの伝送損失を低減する方法として有用である。

【0049】また、本発明の樹脂組成物は、少なくとも1次被覆層(プライマリ層)を介して、光ファイバを間接的に被覆する紫外線硬化型被覆材として好適である。すなわち、本発明の樹脂組成物は、硬化樹脂の特性(ヤング率など)に応じて、光ファイバの2次被覆層(セカンダリ層)、3次被覆層(着色材層)などのファイバ素線用の材料(被覆材)、複数のファイバ心線で構成されたテープ心線をテープ化するためのテープ化材、ドロップワイヤ用コーティング材、防水ファイバケーブル用被覆材、海底ケーブル用緩衝材などに利用できる。このような樹脂組成物の硬化膜で間接的に被覆された光ファイバは、前記樹脂組成物で光ファイバを間接的に被覆し、光照射(特に紫外線照射)により前記樹脂組成物を硬化させることにより得ることができる。

【0050】

【発明の効果】本発明の光硬化型樹脂組成物は、ポリオール成分として脂肪族高分子ポリオールを含むポリウレタン(メタ)アクリレートを用いるため、吸水率および水素ガス発生量を大きく低減でき、高ヤング率の被覆材を形成できる。また、N-ビニルピロリドンなどの光硬化性が高いものの吸水率が高いエチレン性不飽和化合物を使用したり、ウレタン基の濃度が高くしても、低吸水性の被覆材を形成できる。さらに、酸化防止剤などの安定剤を添加しなくても、水素ガス発生量を著しく低減できる。また、紫外線などの活性光線の照射量が少量であっても高い光硬化性を示すとともに樹脂組成物の特性を高いレベルに維持できる。そのため、水素による汚染を抑制し、伝送損失が増加する虞がなく、信頼性、特に光ファイバの長期信頼性を高めることができる。従って、本発明の光硬化型樹脂組成物は、光ファイバ用被覆材として極めて有効である。

【0051】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明をこれらの実施例に限定されるものではない。

(1) ポリウレタンアクリレートオリゴマーの合成

【合成例1】水添ダイマージオール(東亜合成(株))

製、商品名「ベスポールHP-1000」、OH価200mg KOH/g) 5, 49kg、水酸化カリウム25gを仕込み、窒素気流下、110~120℃でプロピレンオキシド4, 51kgを付加重合させた。反応終了後、水および合成ケイ酸マグネシウム(協和化学(株)製、「キョワード600」)を加え、水酸化カリウムを吸着させた後、濾過により除去した。次いで、水分量が

0.05重量%以下になるまで脱水し、数平均分子量1000のポリエーテル（以下、「DDP-1000」と称する。水添ダイマージオール残基含有量56.0重量%）が得られた。

【0052】【合成例2】ロクサノール（12-ヒドロキシステアリルアルコール含有量約80重量%、ヘンケル白水（株）製、OH価357mg KOH/g）3.1kg、水酸化カリウム25gを仕込み、窒素気流下、110~120℃でプロピレンオキシド6.90kgを付加重合させた。反応終了後、水および合成ケイ酸マグネシウム（協和化学（株）製、「キーワード600」）を加え、水酸化カリウムを吸着させた後、濾過により除去した。次いで、水分量が0.05重量%以下になるまで脱水し、数平均分子量1000のポリエーテル（以下、「LXP-1000」と称する。12-ヒドロキシステアリルアルコール残基含有量21.8重量%）が得られた。

【0053】【合成例3】2,4-トリレンジイソシアネート696.8g、合成例1で得られた「DDP-1000」1000gの混合液を窒素雰囲気下、70~80℃の温度で3時間反応させた。次いで、この反応混合物を40℃まで冷却した後、反応容器内を乾燥空気で置換し、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（BHT）0.72g、ジアザビスクロー（2,2,2）-オクタン0.24g、2-ヒドロキシエチルアクリレート696gを添加し、温度60~70℃で3時間反応させ、ポリウレタンアクリレートオリゴマー（以下、単に「オリゴマーA」と称する）を得た。

【0054】【合成例4】2,4-トリレンジイソシアネート209.2g、テトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量3000）171.9g、合成例1で得られた「DDP-1000」79.6g、トリプロピレングリコール28.7g、エチレンビス（ヒドロキシエチルスルフィド）5.8gを用い、合成例3と同様にして得られた反応生成物に、BHT 0.21g、ジアザビスクロー（2,2,2）-オクタン0.07g、2-ヒドロキシエチルアクリレート204.8gを添加し、反応させることにより、ポリウレタンアクリレートオリゴマー（以下、単に「オリゴマーB」と称する）を得た。

【0055】【合成例5】合成例3の「DDP-1000」に代えて、合成例2で得られた「LXP-1000」を使用する以外、合成例3と同様にしてポリウレタンアクリレートオリゴマー（以下、単に「オリゴマーC」と称する）を得た。

【0056】【合成例6】合成例3と同様にして、2,6-トリレンジイソシアネート522.6g、テトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量3000）324g、ポリオキシプロピレングリコール（数平均分子量1000）150g、トリプロピレングリコール6

5.7g、ロクサノール（12-ヒドロキシステアリルアルコール含有量約80重量%）125.6gを反応させ、得られた反応生成物に、BHT 0.5g、1,8-ジアザビスクロー（5,4,0）-ウンデセ-7-エン0.16g、2-ヒドロキシエチルアクリレート464.0g添加し、反応させることにより、ポリウレタンアクリレートオリゴマー（以下、単に「オリゴマーD」と称する）を得た。

【0057】【合成例7】合成例3のDDP-1000に代えて、数平均分子量1000のポリオキシプロピレングリコールを使用する以外、合成例3と同様にしてポリウレタンアクリレートオリゴマー（以下、単に「オリゴマーE」と称する）を得た。

【0058】【合成例8】合成例3のDDP-1000に代えて、数平均分子量1000のテトラメチレンエーテルグリコールを使用する以外、合成例3と同様にしてポリウレタンアクリレートオリゴマー（以下、単に「オリゴマーF」と称する）を得た。

【0059】【合成例9】2,6-トリレンジイソシアネート871g、テトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量3000）540g、ポリオキシプロピレングリコール（数平均分子量1000）250g、トリプロピレングリコール109gを用い、合成例3と同様にして反応させ、得られた反応生成物に、BHT 0.82g、ジブチル錫ジラウレート0.27g、2-ヒドロキシエチルアクリレート947.0gを添加し、反応させることにより、ポリウレタンアクリレートオリゴマー（以下、単に「オリゴマーG」と称する）を得た。

【0060】（2）紫外線硬化型樹脂組成物の調製
実施例1~7および比較例1~2

合成例3~9で得られた「オリゴマーA」~「オリゴマーG」、アクリルモノマー（イソボルニルアクリレート、N-ビニルピロリドン）、光開始剤（イルガキュアー184：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イルガキュアー1700：ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド/2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オン=25/75重量%混合物、いずれもチバガイギー（株）製）を用い、表1に示す組成の紫外線硬化型樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物を用い、次のようにして、硬化皮膜の吸水率、水素発生量、ヤング率、伸び物性を調べた。

【0061】（3）評価方法

1. サンプル調製

ガラス板上に前記紫外線硬化型樹脂組成物を約200μmの膜厚に塗布し、大気中、紫外線を照射量50mJ/cm²および500mJ/cm²（波長350nm）で照射し硬化フィルムを得た。

2. ヤング率の測定

23℃、50%RHの雰囲気下で硬化フィルムを24時間以上放置した後、標線間25mm、引張速度1mm/分の条件で、25%引張弾性率（ヤング率）を測定した。

3. 引張強さおよび破断伸びの測定

照射量500mJ/cm²で紫外線を照射した硬化フィルムを23℃、50%RHの雰囲気下、24時間以上放置した後、標線間25mm、引張速度50mm/分の条件で測定した。

4. 水素ガス発生量の測定

照射量500mJ/cm²で紫外線を照射した硬化フィルムを23℃、50%RHの雰囲気下、24時間以上放置した後、硬化フィルムをヘッドスペースボトルに入れ、100℃で48時間放置した後、ガスクロマトグラ

フィーにより水素ガスの生成量を測定した。

5. 吸水率の測定

JIS K7209のB法に準拠して測定した。すなわち、前記「1. サンプル調製」の方法により作製した硬化膜の重量（W1）を秤量し、23℃の水中に24時間浸漬後、付着水を取り除き、重量（W2）を秤量する。次いで、デシケータ中、50℃で24時間乾燥し、再び重量（W3）を秤量し、下記式により吸水率を算出する。

$$10 \text{ 吸水率 (重量\%)} = [(W2 - W3) / W1] \times 100$$

結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
オリゴマーA	70	95							
オリゴマーB			70						
オリゴマーC				70					
オリゴマーD					70	85	21		
オリゴマーE		85						70	
オリゴマーF									70
オリゴマーG						35	49		
イソボルニルアクリレート	20	20	20	20	20	20	20	20	20
N-ビニルピロリドン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
光開始剤	イリガット184	3	3	3		3	3	3	3
	イリガット1700		3		3				
【オリゴマーの特性】 ウレタン基濃度 (mmol/g)	3.25	3.25	3.99	3.25	3.61	3.65	3.66	3.32	3.32
脂肪族分子ジオール残基 の含有量 (重量%)	23.3	11.7	6.4	9.0	6.0	3.0	1.8	—	—
【硬化膜の特性】 吸水率 (重量%)	1.8	2.5	2.5	2.0	2.0	2.5	2.7	4.6	3.6
水素発生量 (μl/g)	6.8	6.0	7.6	4.7	5.0	5.5	7.0	9.3	20.7
ヤング率 (kg/mm ²)	96	85	88	94	102	104	107	54	68
伸び (%)	41	35	43	35	82	30	30	48	51

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G02B

6/44

識別記号

301

FI

G02B 6/44

301A

(72) 発明者 山崎 久弥

大阪府茨木市水尾4丁目3番16号

(72) 発明者 小堺 正平

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 浅野 雅俊

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 山本 昭

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.